Beiträge

zur

gerichtlichen Chemie des Arsens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Aug. Grunau

Apothekenbesitzer in Goch.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meiner theuren Frau:

Margarethe Grunau geb. Claude

wie meinem theuren Vater:

Vincenz Grunau

in Liebe und Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0195

Einleitung.

Bei gerichtlich chemischen Untersuchungen hatte man bis vor etwa 35 Jahren kein Bedenken, das zum Aufsuchen und zur Abscheidung des Arsens nöthige Schwefelwasserstoffgas aus rohem Schwefeleisen mit roher Salzsäure oder Schwefelsäure darzustellen. Es war freilich damals schon bekannt, dass die genannten Stoffe, je nach der Art ihrer Darstellung, durch wechselnde Mengen von Arsen-Verbindungen verunreinigt sein können, man hielt es indessen für theoretisch unmöglich, dass irgend eine Arsen-Verbindung dem mit Wasser gewaschenen Schwefelwasserstoff beigemengt sein könne. Erst seit jener Zeit sind Thatsachen bekannt geworden, welche die Möglichkeit des gleichzeitigen Bestehens von Arsenwasserstoff neben Schwefelwasserstoff nicht ausschliessen, und die überaus grosse Wichtigkeit dieses Gegenstandes namentlich für Gerichts-Chemiker hat eine Reihe von Arbeiten veranlasst, welche einerseits den chemischen Vorgang, sowie die Bedingungen für das Entstehen und Bestehen

von Arsenwasserstoff neben Schwefelwasserstoff zu erklären versuchten, andererseits die völlige Reindarstellung respective Reinigung des Schwefelwasserstoffgases anstrebten. Nichtsdestoweniger kann der Gegenstand als erschöpft und klar gestellt auch heute noch nicht betrachtet werden, und der Zweck dieser Arbeit ist, neben kurzer Anführung des Bekannten durch neue Versuche einen weiteren Beitrag zur gerichtlichen Chemie des Arsens zu liefern.

Die ersten Bedenken über die Verwendung von aus arsenhaltigen Materialien bereiteten Schwefelwasserstoff bei gerichtlich chemischen Untersuchungen hatte in den fünfziger Jahren Prof. Dr. Wiggers in Göttingen. Er bezeichnete es in seinen Vorlesungen geradezu als unzulässig, derartige Materialien zu benutzen, trotzdem vom Standpunkte der Theorie keine Gefahr für eine Verunreinigung des Untersuchungs-Objectes durch Arsen gefolgert werden könne.

Diese Bedenken von Wiggers veranlassten R. Kemper und F. Meyer[1]) im Jahre 1856 zu einer eingehenden Untersuchung des Gegenstandes. Sie zeigten durch den directen Versuch, dass aus einem arsenhaltigen Schwefeleisen durch verdünnte Schwefelsäure ein Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird, welches vollständig frei von Arsen-Verbindungen ist.

Zu ganz entgegengesetzten Ergebnissen kam man im Laboratorium von J. Otto[2]), in welchem

---

[1]) Arch. d. Pharm. R. II. B. 86. 5. 15.

[2]) Fr. Jul. Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte von R. Otto. Braunschweig. 1892.

es Kubel gelang, den Nachweis zu führen, dass dem aus arsenhaltigen Materialien dargestellten Schwefelwasserstoff stets mehr oder weniger Arsenwasserstoff beigemengt ist. Man machte dort die bemerkenswerthe Beobachtung, dass die Menge desselben wesentlich abhängig ist von dem Arsengehalt der benutzten Schwefelsäure oder Salzsäure.

Im Jahre 1871 beobachtete Myers[1]) bei Versuchen über die Zersetzungs-Temperatur des Schwefelwasserstoffs, dass bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers, bei welcher reiner Schwefelwasserstoff nicht zersetzt wird, stets ein gelber Anflug von Schwefelarsen in den erhitzten, von Schwefelwasserstoff erfüllten Röhren sich absetzte, wenn rohe Handels-Schwefelsäure zur Zerlegung des Schwefeleisens benutzt wurde. Er zeigte durch den Versuch, dass arsenhaltiges Schwefeleisen mit reiner verdünnter Schwefelsäure zerlegt keine Spur des Anfluges von Schwefelarsen in den erhitzten Röhren gab, dass derselbe jedoch sofort auftrat, wenn arsenhaltige Schwefelsäure verwendet wurde. Er zeigte ferner, dass frisch gefälltes Schwefelarsen durch Wasserstoff in statu nascendi unter Bildung von Arsenwasserstoff reducirt wird. Es war durch diesen Versuch zuerst bewiesen, dass bei gewöhnlicher Temperatur Arsenwasserstoff neben Schwefelwasserstoff bestehen kann. Man musste ferner schliessen, dass dem aus Schwefeleisen durch Säuren entwickelten Schwefelwasserstoffgase stets erhebliche Mengen von Wasser-

[1]) Anm. d. Chem. u. Pharm. 159. 127.

stoffgas beigemengt sind, die nicht vermögen, das im Schwefeleisen enthaltene geschmolzene Schwefelarsen zu reduciren, wohl aber das aus der arsenhaltigen Säure im fein vertheilten weniger dichten Zustande gefällte. R. Otto [1]) bestätigte die Angaben von Myers und zeigte, dass in der That das dichte geschmolzene Schwefelarsen durch Wasserstoff in statu nascendi in keiner Weise verändert wird.

Seit jener Zeit hat man bei gerichtlich chemischen Untersuchungen die alte Bereitungsweise des Schwefelwasserstoffs aus Schwefeleisen verworfen und zahlreiche Verfahren zur Darstellung von reinem arsenfreien Gase angegeben.

Dieselben sind, mit wenigen Ausnahmen, umständlich und wenn sie auch theoretisch die Anwesenheit von Arsen-Verbindungen in dem erhaltenen Schwefelwasserstoffgase auszuschliessen scheinen, was ja bei der alten Darstellungsweise auch der Fall war, so wird man doch nach der heutigen Sachlage bei einer gerichtlichen Untersuchung den Nachweis zu fordern berechtigt sein, dass das Schwefelwasserstoffgas, welches in das Untersuchungsobject gelangte, auch wirklich arsenfrei war. Es kann das auf dem durch R. Otto angestrebten Wege durch Verwendung absolut arsenfreier Materialien geschehen, wie auch durch völlige Befreiung eines Schwefelwasserstoffgases von dem dasselbe verunreinigenden Arsenwasserstoffgas, dem

[1]) A. A. O.

Wege, der von Oscar Jacobsen[1]), Otto von der Pfordten[2]) u. a. betreten worden ist.

Zu jener Zeit, wo Wiggers seine Bedenken aussprach und R. Kemper und F. Meyer ihre Versuche anstellten, pflegte man Schwefeleisen aus Eisenfeile und Schwefel darzustellen. Die Eisenfeile, aus allen möglichen Sorten von Eisen, vom Roheisen bis zum Schmiedeeisen, bestehend, konnte leicht stark arsenhaltig sein, und das Product aus solchem Eisen und Schwefel musste, nach der Art der Darstellung, freies Eisen enthalten, also neben Schwefelwasserstoff freien Wasserstoff bei der Zerlegung durch Säuren entwickeln.

Heute wird das Schwefeleisen in den chemischen Fabriken aus reinen Drahtabfällen der feinsten Sorte in der Weise bereitet, dass dieselben zur Rothgluth erhitzt und mit Schwefelpulver bestreut werden. Hierbei gelangt das gebildete Schwefeleisen zum völligen Fliessen und kommt sowohl in gegossenen Platten wie auch in eleganten Rundstäbchen in den Handel. Eine nähere Untersuchung dieses Materials ist meines Wissens noch nicht ausgeführt worden. Ueber die Schwefelungsstufen desselben, sowie über den Arsen-Gehalt habe ich in der Fachlitteratur Nichts auffinden können, und es schien mir von Werth zu sein, hierüber einige Versuche anzustellen. Ich verdanke der Firma Dr. L. C. Marquart in Beuel-Bonn eine Reihe Proben von Schwefeleisen,

---

[1]) Ber. d. deutschen chem. Ges. Berlin. 20. 1999. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 29. 737.

[2]) Ber. d. deutschen chem. Ges. Berlin. 17. 2897. Fresenius, Zeitschr. f. anat. Chem. 25. 401.

welche dieselbe sowohl aus der eigenen Fabrik, von verschiedenen Darstellungen herrührend, hergegeben, sowie von anderen befreundeten Fabrikanten bezogen hat.

Den Arsen-Gehalt bestimmte ich nach dem von F. Muck [1]) angegebenen Verfahren, welches erlaubt, mit grösseren Mengen Materials zu arbeiten.

Der Schwefelgehalt wurde durch Schmelzen der fein gepulverten Probe mit Soda und Salpeter und Abscheidung der gebildeten Schwefelsäure durch Chlorbarium nach allgemein bekannter Weise ermittelt.

Der Eisen-Gehalt wurde durch Titration mit Zinnchlorürlösung bestimmt, die auf eine reine Eisenlösung von bekanntem Gehalte gestellt war.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die bei der Untersuchung von 10 verschiedenen Proben erhaltenen Ergebnisse in Procenten ausgedrückt.

Nr.	Eisen	Schwefel	Arsen
1	72,80	27,04	0,0242
2	72,36	28,12	0,0194
3	70,65	28,80	0,0285
4	71,54	27,88	0,0198
5	72,10	27,77	0,0159
6	71,56	27,87	0,0281
7	70,56	29,12	0,0217
8	70,92	28,32	0,0188
9	70,91	28,54	0,0284
10	71,96	27,65	0,0283

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie. R. Fresenius. 5. Jahrg. pag. 314.

Es ergiebt sich zunächst, dass keine der untersuchten Proben in der Zusammensetzung dem einfachen Schwefeleisen FeS entspricht, welches 36,4 % Schwefel und 63,6 % Eisen enthält, dass vielmehr hier sehr gleichartige Gemenge von Ferrosulfid FeS mit Ferrosubsulfid Fe_2S vorliegen müssen. Berzelius[1]) nahm auf Grund von Stromeyer's Arbeiten über den Magnetkies an, dass das künstlich bereitete Schwefeleisen die gleiche Zusammensetzung habe wie dieser, dass es eine Verbindung von $6FeS . FeS_2$ oder $5 Fe SFe_2 S_3$ sei mit einem Gehalt von 60,5 % Fe und 39,5 % S. Ein Schwefeleisen von dieser Zusammensetzung müsste wie der Magnetkies bei der Behandlung mit Salzsäure Schwefel abscheiden und dürfte keinen Wasserstoff entwickeln, aber schon Jul. Otto[2]) bemerkt, dass er niemals einen beachtenswerthen Rückstand von Schwefel beim Auflösen des geschmolzenen Schwefeleisens, welches man durch Aufwerfen von Schwefel auf weissglühende Nägel erhält, habe wahrnehmen können. Die oben aufgeführten Proben, deren Zusammensetzung sich sehr gut durch die Formel $Fe SFe_2 S$ mit 73 % Fe und 27 % S ausdrücken lässt, lieferten in der That, wenn sie mit reiner Chlorfreier Salzsäure behandelt wurden, keine Spur von Schwefel, dagegen gaben sie, neben Schwefelwasserstoff, deutlich erkennbare Mengen von Wasserstoff. Wurde das bei der Auflösung sich entwickelnde Gas in einer mit Kalilauge gefüllten und abgesperrten Glasröhre, die oben mit einem kleinen Glashahn ver-

[1]) Lehrbuch. 5. Aufl. Bd. 2. pag. 726.

[2]) Graham, Otto. Lehrb. 3. Aufl. 1855. 2. 740.

sehen war, aufgefangen, so sammelte sich in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge unabsorbirt gebliebenen Gases in der Röhre an. Als dasselbe durch Senken derselben unter Druck gestellt und durch Oeffnen des Hahns zum Ausströmen gebracht wurde, entzündete es sich an einem Stückchen Platinschwamm.

Nachdem so Gewissheit erlangt war, dass auch die heute im Handel vorkommenden Sorten von Schwefeleisen alle durch kleine Mengen von Arsen verunreinigt sind und nach ihrer Zusammensetzung bei der Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure freien Wasserstoff zu entwickeln vermögen, habe ich die Bedingungen studirt, unter denen sie Arsenwasserstoff liefern können, um die Ursache der widersprechenden Angaben von R. Kemper und Meyer einerseits und von Myers sowie Kubel-Otto andererseits aufzufinden. Es bedurfte dazu vor Allem einer Methode, um schnell und sicher kleinste Mengen von Arsenwasserstoff neben sehr grossen Mengen von Schwefelwasserstoff erkennen zu können. Es gelingt das leicht auf Grund des verschiedenen Verhaltens der beiden genannten Gase gegen glühendes Platin.

Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Platin.

Leitet man über rothglühendes Platin in der Form von Schwamm, Draht oder Blech, welches sich in einer engen, etwa 3—6 mm Lumen besitzenden Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase befindet, einen langsamen Strom von Arsenwasserstoff, so findet unter bedeutender Temperatur-Erhöhung, verbunden mit Lichterscheinung, die Bildung einer Verbindung von Arsen mit Platin statt. Beträgt die Länge der erhitzten Platinschicht etwa 10 cm, so wird alles Arsen des Arsenwasserstoffs vollständig zurückgehalten, und man ist nicht eher im Stande, an einer vom Platin entfernteren Stelle der Glasröhre durch Erhitzung derselben einen Arsenspiegel zu erzeugen, bis der grösste Theil des Platins in Arsenplatin übergegangen ist. Um zu ermitteln, welche Menge von Arsen vom Platin gebunden werden kann, wurden 0,6540 gr Platin im Porzellanschiffchen längere Zeit mit Arsenwasserstoff bei dunkler Rothgluth behandelt. Nach einer Stunde hatte das Platin 0,4911 gr Arsen aufgenommen und konnte durch erneute Behandlung mit Arsenwasserstoff nicht mehr verändert werden. Bei einem zweiten Versuche nahmen 1,2433 gr Platin nach mehrmaliger gleicher Behandlung bis zur Gewichts-Constanz 0,93106 gr Arsen auf. Das gebildete Arsenplatin hatte eine silbergraue Farbe und war

zu einer fest zusammenhaltenden Masse gesintert. Es wurde weder durch starkes Erhitzen im Wasserstoffstrome noch in einem solchen von Schwefelwasserstoff irgendwie verändert. Im Luftstrome erhitzt kann das Arsen, wenn auch langsam, doch völlig als arsenige Säure daraus abgeröstet werden. Von Königswasser wird es leicht gelöst. Berechnet man aus den obigen Versuchen das stöchiometrische Verhältniss beider Elemente zu einander, so ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel $PtAs^2$.

		Gefunden:	Berechnet:
Versuch I.	Platin	57,12	
	Arsen	42,88	
Versuch II.	Platin	57,18	56,47
	Arsen	42,82	43,53

Verbindungen von Platin mit Arsen sind zuerst von dem Goldarbeiter Jeanetty in Paris zur Verarbeitung des Platins zu Blechen, Tiegeln u. s. w. dargestellt worden. Berzelius[1]) giebt an, dass 1 Gew.-Th. Platinschwamm mit 1 Gew.-Th. Arsenik zusammengeschmolzen $1^1/_3$ Gew.-Th. Arsenplatin liefern. Aus diesen Zahlen lässt sich annähernd die Formel Pt.As. berechnen. L. Gmelin[2]) berichtet, dass 100 Th. Platinschwamm, mit überschüssigem Arsen erhitzt, 173,5 Gew.-Th. Arsenplatin ergaben. Hieraus berechnet sich der Arsen-Gehalt zu 42,36 %, also sehr nahe übereinstimmend mit dem von mir gefundenen und der Formel $PtAs^2$ entsprechenden. Dieselbe Formel stellt auch Gehlen auf[3]).

[1]) Berzelius. Lehrbuch. 2. 476.
[2]) L. Gmelin. Handbuch d. Chemie. 3. 763.
[3]) Graham. Otto Michaelis. IV. 1265.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Platin.

Ueber die Verbindungen von Platin mit Schwefel liegen nur wenige und kurze Angaben vor. Nach Berzelius[1]) lassen sich beide Elemente sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege vereinigen. Er nimmt die Existenz eines Platinsulfurets PtS und eines Bisulfurets PtS^2 an; letztere Verbindung wird auf nassem Wege erhalten und verwandelt sich beim Erhitzen unter Luftabschluss in die erstere, so dass also nur ein Platinsulfuret PtS in der Hitze beständig sei.

Wird Schwefelwasserstoff über rothglühenden Platinschwamm geleitet, so beobachtet man eine Farbenveränderung desselben. Die ursprünglich graue Masse erhält ein bläuliches Aussehn und lässt, obgleich die Gewichtsvermehrung eine ganz unbedeutende geworden, beim Schmelzen mit Soda, schwache aber deutliche Heparreaction erkennen. Der Platinschwamm ist also nur ganz oberflächlich in Schwefelplatin verändert worden. Ersetzt man den Platinschwamm durch einen zur dichten Spirale

[1]) Berzelius Lehrbuch 2. 472. L. Gmelin, Handb. d. Chemie. 3. 728.

aufgewundenen Platindraht, so ist die Bildung von Schwefelplatin eine noch viel unbedeutendere und selbst nach langem Ueberleiten von Schwefelwasserstoff hat nur eine sehr geringe Gewichtszunahme stattgefunden. Die Affinität des Platins zu Schwefel zeigt sich also in der Rothglühhitze bedeutend geringer, wie die Verwandtschaft zum Arsen. Führt man denselben Versuch aus mit einer Mischung von Schwefelwasserstoff mit Arsenwasserstoff, so wird, selbst wenn das erstere Gas in grossem Ueberschuss vorhanden ist, vorzugsweise Arsenplatin gebildet, die Menge des nebenbei entstandenen Platinsulfurets ist eine sehr geringe. Diese Versuche bestätigen die von W. R. Hodgkinson und F. K. S. Lowndes[1]) beobachteten Thatsachen, dass ein durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachter Platindraht weder von Schwefel- noch Schweflichsäure-Dämpfen angegriffen, dagegen von Arsendampf sofort zerstört wird. In diesem Verhalten der beiden Gase sind die Bedingungen gegeben zur leichten Erkennung und zum sicheren Nachweise von kleinen Mengen Arsenwasserstoff neben sehr grossen Mengen von Schwefelwasserstoff. Man braucht ein solches Gemenge nach dem eben gesagten nur über glühendes Platin zu leiten, um alles Arsen darin zu concentriren. Das Platin resp. Arsenplatin wird in Königswasser gelöst, mit Chlorkalium gefällt, abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und nach Berzelius-Marsh geprüft.

[1]) Chem. News 58. 187. 223. Jahresber. d. Chem. Liebig-Kopp. 1888. 660.

Zu meinen Versuchen bedurfte es dann noch einer vollständig arsenfreien Salzsäure. Es ist nicht leicht, aus den chemischen Fabriken eine solche zu erhalten, und war ich schliesslich genöthigt, die Säure selbst zu bereiten. Ich habe dazu die von A. Bettendorff[1]) mitgetheilte Methode benutzt. Bettendorff hat gezeigt, dass die Abscheidung des in einer Salzsäure gelösten Arsens durch Zinnchlorür um so vollständiger und rascher erfolgt, je stärker die Säure ist. Es wurde eine rohe Säure, deren spez. Gew. 1,10 betrug, unter Abkühlung mit Eiswasser, mit Salzsäuregas vollständig gesättigt, bevor der Zusatz von Zinnchlorür erfolgte. Auf 1 Liter wurden 2 gr festen Zinnchlorürs zugesetzt und gut durchgemischt. Das Ganze wurde in der Kälte[2]) 48 Stunden sich selbst überlassen und dann der braune Niederschlag von Arsen durch ein Asbestfilter getrennt. Die abfiltrirte Säure wurde dann destillirt, das erste übergegangene, Zinnchlorid haltige Viertel entfernt und der Rest, nachdem er übergegangen, mit Wasser verdünnt, bis er noch eben rauchte. Diese Säure gab, nach Berzelius-Marsh geprüft, selbst nach 1stündigem Durchleiten des mit Zink entwickelten Wasserstoffs keine Spur eines Arsenspiegels.

[1]) Verhandl. d. naturhistor. Ver. d. preuss. Rheinlande u. Westphalens. Jahrg. 26. p. 130 d. Sitzungsber. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 107.

[2]) Anmerkung. Von einigen Autoren ist empfohlen worden, nach Zusatz des Zinnchlorürs die Flüssigkeit zu erwärmen, sogar zu kochen. Es kann das nicht als eine Verbesserung der Angaben Bettendorff's betrachtet werden, weil dabei die Flüssigkeit ärmer an Salzsäure wird und in Folge dessen die Abscheidung des Arsens unvollständig erfolgt.

Wie bereits am Eingang dieser Studie bemerkt wurde, hatten Kemper und Meyer durch einen umständlichen Versuch den Nachweis zu liefern geglaubt, dass bei der Einwirkung von arsenhaltiger Salzsäure auf arsenhaltiges Schwefeleisen keine Spur einer flüchtigen Arsen-Verbindung gebildet werde. Mit Hülfe des verschiedenen Verhaltens von Schwefelwasserstoff- und Arsenwasserstoff-Gas gegen glühendes Platin war es leicht, das von den beiden genannten Forschern erhaltene Ergebniss zu prüfen. Es wurde dazu eine rohe und verdünnte Salzsäure benutzt, welche 0,15 pCt. arsenige Säure enthielt, sowie das früher erwähnte Schwefeleisen Nr. III mit einem Gehalt von 0.0285 pCt. Arsen. Die Anordnung des Versuchs war folgende.

Schwefeleisen und Salzsäure befanden sich in einem Kipp'schen Gas-Entwickelungs-Apparate Das erzeugte Gas ging in einem langsamen Strome zunächst durch eine kleine mit Wasser beschickte Waschflasche, wurde durch eine Chlorcalcium-Röhre getrocknet und strich sodann über eine aus mittelfeinem Draht gewundene Platinspirale von m 0,15 Länge, die sich in einer schwer schmelzbaren Glasröhre von m 0,50 und m 0,006 Lumen in einem Verbrennungsofen befand und fast bis zum Weichwerden des Glases erhitzt wurde. Zum Auffangen der Schwefel-Dämpfe, sowie des bei rascher Entwickelung etwa unzersetzt gebliebenen Schwefelwasserstoffs passirte das Gas dann noch eine mit Natronlauge beschickte Waschflasche. Schon gleich bei Beginn des Versuches veränderte die Platinspirale, an dem dem Gasstrome zugekehrten Ende,

ihre Farbe, sie wurde mattgrau und als der Versuch nach $1^1/_2$ Stunden unterbrochen wurde, hatte sie in ihrer ganzen Länge diese Farbe angenommen. Ihre ursprüngliche Elasticität war verschwunden, sie war brüchig geworden und konnte zwischen den Fingern zerdrückt werden. Ein kleines Bruchstück gab, in der Bunsen-Flamme erhitzt, den charakteristischen Knoblauchgeruch.

Die Spirale wurde in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit reiner, concentrirter Chorkalium-Lösung versetzt, vom gefällten Kaliumplatinchlorid abfiltrirt und das Filtrat mit reinem Zink und reiner Salzsäure nach Berzelius-Marsh geprüft: es wurden sowohl in der Glasröhre, wie auch an Porzellanscherben schöne Arsenspiegel erhalten.

Es hat sich also ergeben, dass entgegen der Annahme von Kemper und Meyer und in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Myers, erhebliche Mengen von Arsenwasserstoff dem aus arsenhaltigen Materialien bereiteten Schwefelwasserstoffgase beigemischt sind; der Versuch belehrt uns aber nicht darüber, aus welchem der verwendeten Materialien der Arsenwasserstoff herstammt. Zur Aufklärung dieser offenen Frage wurde das schon erwähnte Schwefeleisen mit der von mir selbst bereiteten und vollständig arsenfreien Salzsäure in derselben Versuchsanordnung verwendet, wie sie vorhin angegeben worden ist. Es wurde hier das Ueberleiten des Schwefelwasserstoffs auf zwei Stunden ausgedehnt. Die Platinspirale hatte, gleich wie bei dem früheren Versuche, ihre Farbe

verändert, sie war matt grau geworden und der grösste Theil derselben zeigte sich brüchig. Nach der Auflösung in Königswasser und Abscheidung des Platins wurden mit dem Filtrate schöne Arsenspiegel erhalten. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass das bei diesem Versuche in dem Platin gebundene Arsen aus dem Schwefeleisen Nr. III herstammt, und dadurch wird die Annahme von Myers hinfällig, dass das dichtere Schwefelarsen, welches im Schwefeleisen angenommen werden muss, durch Wasserstoff in statu nascendi nicht reducirt werde unter Bildung von Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Ich habe es nicht für überflüssig gehalten, einige Versuche mit geschmolzenem Arsentrisulfid As_2S_3 anzustellen. Dasselbe wurde sowohl aus gefälltem Sulfid durch Schmelzen im Schwefelwasserstoffstrome wie auch durch Schmelzen eines Gemenges von arseniger Säure und überschüssigem Schwefel im Schwefelwasserstoffstrome dargestellt. Wurde das Präparat im grob gepulverten Zustande mit reinem Zink und reiner Salzsäure behandelt und der entbundene Wasserstoff über glühendes Platin geleitet, so entstanden nur Spuren von Arsenplatin. Selbst nach mehrstündiger Dauer des Versuches blieb das Platin glänzend, und es konnten darin, nach der beschriebenen Methode, nur Spuren von Arsen nachgewiesen werden. Wurde jedoch das Arsentrisulfid auf das Feinste gepulvert in gleicher Weise behandelt, so entstanden in ganz kurzer Zeit schon nachweisbare Mengen von Arsenplatin. Da das Arsensulfid im Schwefeleisen im Zustande der grössten Vertheilung enthalten sein muss, so erklärt sich das Auftreten des Arsenwasserstoffs bei der

Darstellung von Schwefelwasserstoff zur Genüge. Das Arsentrisulfid theilt also im frisch gefällten, sowie auch im geschmolzenen Zustande die Eigenschaft von anderen Metallsulfiden, wie Bleiglanz, Schwefelkupfer, durch Wasserstoff in statu nascendi zerlegt zu werden. Die Gleichung $As^2S^3 + 12\,H = 2\,AsH^3 + 3\,SH^2$ veranschaulicht die Umsetzung.

Aus den bis jetzt gewonnenen Ergebnissen geht hervor, wie berechtigt es war, bei toxikologisch-chemischen Arbeiten den aus arsenhaltigen Materialien bereiteten Schwefelwasserstoff zu vermeiden, und selbst der Analytiker, der im Vertrauen auf die von Myers erhaltenen Resultate bisher noch glaubte, aus arsenhaltigem Schwefeleisen, jedoch unter Vermeidung einer arsenhaltigen Säure, einen arsenfreien Schwefelwasserstoff zu erzeugen, wird von dieser Darstellungsweise Abstand nehmen oder sich zu einer Reinigung desselben bequemen müssen. Zahlreiche Vorschläge sind namentlich in den letzten Jahren zur Bereitung von reinem Schwefelwasserstoff angegeben worden. Ich erinnere hier an die Darstellung aus Schwefelbarium [1]), Schwefelcalcium [2]), Schwefelnatrium [3]), Schwefel-

[1]) Fr. Mohr, chem. Toxikologie, Braunschweig 1874, 21. Clemens Winkler, Zeitschr. f. anal. Chem. v. Fresenius. 27. 26.

[2]) Fr. Jul. Otto's Anleitung z. Ausmittelg. d. Gifte. Braunschweig 1892. 158. R. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 26. 339. J. Habermann, Verhandlg. d. naturf. Vereins in Brünn. 17. 3. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie. 30. 686.

[3]) W. Autenrieth. Kurze Anleitung z. Auffindung d. Gifte. Freiburg i. B. 1892. 40. W. Hampe, Chemiker-Zeitung. 14. 1777, Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 31, 556.

wasserstoff, -Schwefelmagnesium [1]), welche jedoch alle mehr oder weniger umständlich sind und der ungemein grossen Bequemlichkeit, Regelmässigkeit des Gasstroms, die das Arbeiten mit Schwefeleisen bietet, entbehren. Das Bestreben verschiedener Analytiker, den aus letzterem bereiteten Schwefelwasserstoff zu reinigen, ihn vollständig von Arsen zu befreien, ist daher eine sehr natürliche Folge. In der That, wesshalb sollten wir das Schwefeleisen, wie es einige Chemiker verlangen, gänzlich verwerfen, wenn es möglich ist, den daraus bereiteten Schwefelwasserstoff vollständig von Arsen zu befreien! Mit demselben Rechte müsste man dann auch die Anwendung der Salzsäure der Schwefelsäure beanstanden, die fast immer einen kleinen Arsen-Gehalt zeigen, den wir aber, vor der Benutzung derselben, durch Reinigungsmethoden gänzlich zu entfernen im Stande sind. Die ersten dankeswerthen Schritte in dieser Richtung hat Otto von der Pfordten [2]) gethan, dessen Reinigungs-Methode zwar ein vollständig arsenfreies Schwefelwasserstoff-Gas liefert, jedoch ziemlich umständlich ist. Einen ferneren, und wie ich glaube sehr glücklichen Schritt machte Oscar Jacobsen [3]). Er gründete sein Reinigungs-Verfahren auf die zuerst von Sou-

[1]) E. Divers u. Tetsukichi Shimidzu. Chem. News. 50 233. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 24. 243.

[2]) Ber. d. deutschen chem. Ges. Berlin. 17. 2897. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 25. 401.

[3]) Ber. d. deutschen chem. Ges. Berlin. 20. 1999. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie. 29. 737.

beiran[1]) beobachtete, dann von C. Husson[2]) bestätigte und später von H. B. Parsons[3]) näher untersuchte Thatsache, dass Arsenwasserstoff und Jod bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Arsentrijodid und Jodwasserstoff sich umsetzen.

$$AsH^3 + 6.J = AsJ^3 + 3HJ.$$

Da Schwefelwasserstoff und Jod bei Abwesenheit von Wasser nicht aufeinander wirken, so kann einem Gemenge desselben mit Arsenwasserstoff, der letztere entzogen werden. Jacobsen schlägt daher vor, das mit gewöhnlichem Schwefeleisen und roher Salzsäure dargestellte Gas, nachdem es getrocknet worden, über eine Schicht von 2—3 gr Jod im grob gepulverten Zustande und mit Glaswolle gemischt, streichen zu lassen, wodurch ihm jede Spur von Arsen entzogen werde. Die Leichtigkeit, mit der diese einfache Vorrichtung an jedem Apparate angebracht werden kann, macht die Methode zu einer sehr verlockenden, und wenn sie bis jetzt noch keine Aufnahme in den Lehrbüchern der chemischen Toxikologie gefunden hat, so mag der Grund darin zu suchen sein, dass Oscar Jacobsen nicht den ausführlichen und zwingenden Beweis für die Güte der Methode gegeben hat. Es ist nicht schwer, denselben mit Hülfe des beschriebenen Platin-Verfahrens zu führen. Aus Schwefeleisen (Nr. III), welches 0,0285 pCt. Arsen enthielt, und einer verdünnten Salzsäure, deren arsenige Säure-Gehalt

---

[1]) Jahresber. über d Fortschr. d. phys. Wissenschaften v. Jac. Berzelius. 11. 94.

[2]) Compt. rend. 67. 56. Jahresber. d. Chemie. 1868. 235.

[3]) Chem. News. 35. 235. Jahresber. d. Chemie. 1877. 233.

0,15 pCt. betrug, wurde, wie bei den früheren Versuchen, Schwefelwasserstoff entwickelt. Das getrocknete Gas wurde nach der Angabe von Jacobsen über eine mit Glaswolle gemengte Jodschicht von m 0,1 geleitet und passirte zur Entfernung des auftretenden Jodwasserstoffs eine kleine Waschflasche mit Schwefelkaliumlösung. Sodann wurde es über eine rothglühende Platinspirale von m 0,15 Länge geleitet und die bei der Zersetzung gebildeten Schwefeldämpfe in Natronlauge aufgefangen. Der Versuch, bei welchem 50 gr Schwefeleisen zerlegt wurden, dauerte fast 2 Stunden. In der Platinspirale konnte, nach der früher angegebenen Weise, keine Spur von Arsen aufgefunden werden. Der Inhalt des Jod-Röhrchens, in dem man das rothe Arsentrijodid mit unbewaffnetem Auge sofort erkennen konnte, wurde 1 Stunde lang mit salzsäurehaltigem Wasser in Berührung gelassen, wodurch das Arsentrijodid nebst einer kleinen Menge von Jod gelöst wurde. Nach dem Filtriren und Eindampfen mit einigen Kryställchen von chlorsaurem Kali konnten mit dem Rückstande im Marsh'schen Apparate intensive Arsenspiegel erzeugt werden. Das gleiche Ergebniss zeigte sich, als man bei einem ferneren Versuche den Schwefelwasserstoff in einem sehr raschen Strome durch die Jod-Schicht getrieben hatte.

Bei diesen Versuchen kam mir der Einfall, ob das Jod sich nicht mit Vortheil durch Jodschwefel ersetzen lassen möchte, ob letztere Substanz, mit Arsenwasserstoff in Berührung gebracht, sich in Arsentrijodid und Schwefelwasserstoff umsetze und

dadurch die Bildung von Jodwasserstoff gänzlich vermieden, die Reinigung des Schwefelwasserstoffs also noch vereinfacht werden könne. Einige Versuche, bei welchen ich Jodschwefel von der Zusammensetzung S^2J^2 und SJ^6 und einen Arsenwasserstoff, der aus einer Legirung von Zink und Arsen bereitet war, auf einander wirken liess, zeigten bei gewöhnlicher Temperatur die sofortige Bildung von Arsentrijodid und Schwefelwasserstoff, der am Geruch, sowie durch Reaction auf Bleipapier und ammoniakalischer Nitroprussidnatriumlösung erkannt wurde. Ein Auftreten von Jodwasserstoff wurde nicht beobachtet. Ob die Reaction nach den Gleichungen

$$2AsH^3 + 3S^2J^2 = 2AsJ^3 + 3SH^2 + 3S$$
$$2AsH^3 + SJ^6 = 2AsJ^3 + SH^2 + 4H$$

verläuft oder ob sich dabei auch eine der von R. Schneider[1]) dargestellten Verbindungen von Arsentrijodid mit Jodschwefel bildet, muss noch ermittelt werden. Mit Hülfe der Platinmethode habe ich festgestellt, dass beide Jodschwefel-Verbindungen ebenso wirksam zur Desarsenisirung des Schwefelwasserstoffs benutzt werden können, wie das von Oscar Jacobsen vorgeschlagene Jod, dass sie dieses insofern noch übertreffen, als die Bildung von Jodwasserstoff dabei vermieden wird.

Das Auftreten von Schwefelwasserstoff bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Jodschwefel ist auch von theoretischem Interesse. Bekanntlich stellte H. Landolt zuerst eine in grossen Krystallen

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] 36. 498. Jahresber. d. Chem. 1887. 437.

auftretende Verbindung von Jod mit Schwefel dar, die von vom Rath[1]) krystallographisch untersucht und beschrieben wurde und deren Zusammensetzung der Formel SJ^6 entspricht. Lamers[2]) machte auf Veranlassung von Landolt weitere Versuche über diese Substanz und fand, dass sich bei gewöhnlicher Temperatur das Jod daraus verflüchtigt und zuletzt ein feines Schwefelskelett zurückbleibt. Alkohol, Jodkalium-Lösung entziehen den Krystallen das Jod unter Zurücklassen von Schwefel. Zu fast derselben Zeit erhielt Guthrie[3]) durch Einwirkung von Jodäthyl auf Chlorschwefel schön krystallisirenden Jodschwefel von der Zusammensetzung S^2J^2, der, dasselbe Verhalten an der Luft, gegen Alkohol und Jodkalium-Lösung zeigte. Einige Chemiker sahen sich dadurch veranlasst, dem Jodschwefel den Charakter einer Verbindung abzusprechen und E. Mac Ivor[4]) erklärte denselben geradezu für ein Gemenge. In neuester Zeit ist diese Ansicht nochmals von H. Mc. Leod[5]) ausgesprochen worden. Mir will scheinen, dass die Reaction zwischen Arsenwasserstoff und Jodschwefel, bei der ein glatter Austausch der Componenten zu neuen Verbindungen stattfindet, dafür spricht, den Jodschwefel als eine chemische Verbindung zu betrachten.

An dieser Stelle möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass auch aus einem Gasgemenge

[1]) Poggendorffs Ann. 110. 116. Jahresber. d. Chem. 1860. 94.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 84. 349. Jahresber. d. Chem. 1861. 137.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 120. 352.

[4]) Chem. News. 30. 179. Jahresber. d. Chem. 1874. 211.

[5]) Ber. d. chem. Gesells. Berlin 1893. Ref. 39.

von Selen- und Arsenwasserstoff das Arsen mit Hülfe von rothglühendem Platin gebunden und nachgewiesen werden kann. Es ist mitunter in den letzten Jahren eine als chemisch rein bezeichnete Salzsäure und Schwefelsäure [1]) in den Handel gekommen, die Spuren von Seleniger Säure enthielt und, nach Berzelius-Marsh geprüft, sowohl in der Glasröhre wie auch am Porzellanteller Selenspiegel gab, die grosse Aehnlichkeit mit Arsenspiegeln zeigen und von Ungeübten auch dafür gehalten worden sind. Den Nachweis, ob die Säure arsenfrei ist oder nicht, liefert man leicht durch Ueberleiten des bei der Berzelius-Marsh'schen Probe entwickelten Wasserstoffs, nachdem er vorher getrocknet worden, über rothglühenden Platinschwamm oder über eine Platindrahtspirale und Behandlung derselben in der früher beschriebenen Weise.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Studie lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass zunächst gezeigt wurde, dass die verschiedenen Sorten Schwefeleisen des Handels alle kleine Mengen von Arsen enthalten. Mit Hülfe des verschiedenen Verhaltens von rothglühendem Platin gegen Schwefel- und Arsenwasserstoff wurde dann der Beweis geführt, dass, entgegen der bisherigen Annahme, auch das geschmolzene Arsentrisulfid von Wasserstoff in statu nascendi unter Bildung von Arsenwasserstoff reducirt wird und dass in Folge dessen bei Einwirkung reiner Salzsäure auf arsenhaltiges Schwefel-

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 23. 575.

eisen, entgegen der bisherigen Annahme, immer nachweisbare Mengen von Arsenwasserstoff gebildet werden. Mit Hülfe des Verfahrens wurde ferner gezeigt, dass die von Oscar Jacobsen vorgeschlagene Methode der Desarsenisirung des Schwefelwasserstoffs durch Jod ein vollständig arsenfreies Gas liefert, dass die Verbindungen des Jods mit Schwefel zu demselben Zweck mit Vortheil benutzt werden können. Die Zusammensetzung des Arsenplatins wurde der Formel $PtAs^2$ entsprechend gefunden.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn **Dr. A. Bettendorff** in Bonn in dem Privatlaboratorium des Herrn **Dr. C. Otten** in Coblenz ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesen Herren sowie dem Docenten an der Universität Bonn, Herrn **Professor Dr. H. Klinger** meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Anregung und Unterstützung, die mir von ihnen zu Theil geworden ist.